

N1080339

PH	MAT. 59 DOSSIER
----	-----------------------

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND

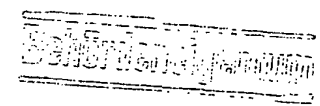


DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3732516 A1**

⑤ Int. Cl. 4:  
**G01 N 35/00**

⑳ Aktenzeichen: P 37 32 516.7  
㉑ Anmeldetag: 26. 9. 87  
㉒ Offenlegungstag: 30. 6. 88



DE 3732516 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
17.12.86 DD WP G 01 N/297749

⑦1 Anmelder:  
VEB Kombinat Medizin- und Labortechnik Leipzig,  
DDR 7033 Leipzig, DD

⑦2 Erfinder:  
Baumert, Dieter, Dipl.-Phys., DDR 8252 Coswig, DD;  
Riis, Ursula, Dipl.-Phys., DDR 8060 Dresden, DD;  
Weißwange, Peter, Dipl.-Ing. Dr., DDR 8030  
Dresden, DD

⑤4 Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung eines Probenstroms für kontinuierliche Analysenautomaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Erzeugung eines Probenstroms für kontinuierliche Analysenautomaten, die vor allem in der Klinischen Chemie, der Wasserwirtschaft, der Landwirtschaft und in der Industrie eingesetzt werden. Sie ermöglicht die wahlweise Durchführung von Flow-stream-Analysen und Flow-injection-Analysen mit einem Automaten und bei Flow-stream-Analysen die Steigerung der Probenrate und die Senkung des Reagensbedarfs. Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren werden aus dem primären Probenstrom definierte Abschnitte der Proben herausgelöst und die entstandenen Zwischenräume mit anderen Flüssigkeitsabschnitten, im Falle der Flow-stream-Analyse zusätzlich mit Luft, gefüllt und so ein neuer Probenstrom gebildet. Die eingefügten Flüssigkeitsabschnitte sind bei der Flow-stream-Analyse Spülflüssigkeits- und definierte, ebenfalls herausgelöste Abschnitte der Proben eines zweiten gleichartigen Probenstroms und bei den Flow-injection-Analysen Reagensabschnitte und/oder Träger- oder Spülflüssigkeitsabschnitte. Zur Realisierung dieses Verfahrens ist zwischen der Mehrkanalpumpe und der Analysenleitung der Probenbehandlungs- bzw. -reaktionsstation ein Mehrfach-Umschaltventil mit fünf Schaltungen eingefügt.

DE 3732516 A1

1. Verfahren zur Erzeugung eines Probenstroms für kontinuierliche Analysenautomaten, **dadurch gekennzeichnet**, daß aus einem aus Probe, Luft und Spülflüssigkeit bestehenden Probenstrom ( $S_1$ ) definierte Abschnitte der Proben herausgelöst werden und mit ihnen durch Auffüllen der entstandenen Zwischenräume mit anderen Flüssigkeitsabschnitten, im Falle der Flow-stream-Analyse zusätzlich mit Luft, ein neuer Probenstrom gebildet wird, wobei die eingefügten Flüssigkeitsabschnitte bei der Flow-stream-Analyse Spülflüssigkeitsabschnitte und definierte, ebenfalls herausgelöste Abschnitte der Proben eines zweiten, gleichartigen Probenstroms ( $S_2$ ) und bei den übrigen kontinuierlichen Analysen Reagensabschnitte und/oder Träger- oder Spülflüssigkeitsabschnitte sind.

2. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Mehrkanalpumpe (3) und der Analysenleitung (5) der Probenbehandlungs- bzw. reaktionsstation (6; 7; 8; 9) ein Mehrfach-Umschaltventil (11) mit fünf Schaltstellungen (I; II; III; IV; V) eingefügt ist, das aus zwei gegeneinander beweglichen Teilen — einem Eingangsteil (12) mit acht Bohrungen (14; 15; 17; 18; 19; 20; 21; 22), von denen zwei (14; 15) in eine Nut münden, und einem Ausgangsteil (13) mit zwölf Bohrungen (5; 23; 24; 25; 26; 27; 28; 29; 30; 31; 32; 33) — besteht und folgende an die Bohrungen angeschlossene Leitungen aufweist:

- eine 1. Zuleitung (14) mit Luftblasendetektor (34) für den aus Probe, Luft und Spülflüssigkeit bestehenden Probenstrom ( $S_1$ );
- eine 2. Zuleitung (15) entweder für einen zweiten gleichartigen Probenstrom ( $S_2$ ) oder wahlweise für eine Spülflüssigkeit, eine Trägerflüssigkeit oder ein Reagens;
- eine sich in drei Zweigleitungen (17; 18; 19) aufteilende und mit einem Druckübertrager (36) versehene 3. Zuleitung (16) entweder für eine Spülflüssigkeit, eine Trägerflüssigkeit oder ein Reagens;
- drei an den Druckübertrager (36) angeschlossene, eingangsseitige Druckleitungen (20; 21; 22);
- die Analysenleitung (5) als 1. Ableitung für den neu gebildeten Probenstrom, die in den beiden äußeren Schaltstellungen (I; V) mit der 1. Zuleitung (14), in der mittleren Schaltstellung (III) mit einer Zweigleitung (18) und in den beiden übrigen Schaltstellungen (II; IV) mit je einer eingangsseitigen Druckleitung (21; 22) verbunden ist;
- eine 2. Ableitung (23) mit Luftblasendetektor (35), die in vier Schaltstellungen (II; III; IV; V) mit der 1. Zuleitung in Verbindung steht;
- eine 3. Ableitung (24), die in vier Schaltstellungen (I; II; III; IV) mit der 2. Zuleitung (15) verbunden ist;
- eine 4. Ableitung (25), die in einer äußeren Schaltstellung (V) mit einer Zweigleitung (19) verbunden ist;
- eine 5. Ableitung (26), die in der anderen äußeren Schaltstellung (V) mit derselben Zweigleitung (19) gekoppelt ist;

- drei parallel geschaltete, entweder mit der Atmosphäre oder wahlweise mit einem Behälter (44) für eine Spülflüssigkeit, eine Trägerflüssigkeit oder ein Reagens verbundene Leitungen (27; 28; 29), die in den beiden äußeren und in der mittleren Schaltstellung (I; III; IV) an eine eingangsseitige Druckleitung (20) angeschlossen sind;
- vier ausgangsseitige Druckleitungen (30; 31; 32; 33), die parallel an einen auf der 1. Ableitung (5) angeordneten Druckübertrager (37) angeschlossen sind und nacheinander zwischen den fünf Schaltstellungen (I; II; III; IV; V) mit einer Zweigleitung (17) verbunden sind.

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf kontinuierliche Fließanalysatoren für flüssige oder gasförmige Probenmaterialien, bei denen die einzelnen Proben nacheinander über eine Zuführungsvorrichtung dem Analysenleitungssystem zugeführt werden, in welchem sich ein kontinuierlicher Strom ausbildet. Typische Anwendungsgebiete solcher Analysatoren sind die klinische Chemie, die Wasserwirtschaft, die Landwirtschaft und die Industrie.

Bekannt sind verschiedene Analysenprinzipien, die in einer Vielzahl von Fließanalysatoren realisiert worden sind. Die einzelnen Prinzipien weisen Vor- und Nachteile auf und scheinen bevorzugte Anwendungsgebiete zu haben. Als erste sind die kontinuierlichen Fließautomaten nach dem Flow-stream-Prinzip zu nennen. Zwischen den aufeinanderfolgenden durch das Leitungssystem des Analysators hindurchfließenden Probenvolumina sind jeweils Flüssigkeitsabschnitte einer neutralen Spülflüssigkeit eingefügt. Die Probenvolumina sind jeweils durch eine Luftblase von den Spülvolumina getrennt und umgekehrt. Die Luftblasen verhindern ein direktes Vermischen von Proben- und Spülflüssigkeit und bewirken ein Abstreifen der Flüssigkeitsreste des voranströmenden Flüssigkeitssegments von der Leitungswand. Das Spülvolumen hat die Aufgabe, alle Reste des voranströmenden Probensegments von der Leitungswand abzuspielen und mit sich wegzuführen, so daß eine mit einer Spülflüssigkeit benetzte Innenwand zurückbleibt. Die von der folgenden Luftblase von der Innenwand nicht abgestreiften Spülflüssigkeitsreste werden von der folgenden Probe abgelöst und verdünnt. Das Probenvolumen muß so groß gewählt werden, daß noch eine ausreichende Zone im Abschnitt übrig bleibt, in der die Probe ausreichend unverdünnt ist, wenn er an der Meßzelle ankommt. Wie bekannt ist, erhöht sich die Spülwirkung der Flüssigkeitsabschnitte enorm, wenn diese durch eingeschobene, den Leitungsquerschnitt ausfüllende Gasblasen, z. B. Luftblasen, segmentiert werden.

Die Segmentierung der Proben- und Spülflüssigkeitsabschnitte erfolgt gegenwärtig erst nach der Pumpe des Fließautomaten am Ausgang des Analysenleitungssystems. Dadurch tritt der Effekt der Luftblasen relativ spät im Probenweg ein. Um am Ort der Meßzelle Verhältnisse zu erzielen, die denen bei einer durchgängigen Segmentierung im gesamten Leitungsweg entsprechen, müssen die Proben- und Spülflüssigkeitsvolumina relativ groß gewählt werden. Dies führt dazu, daß die erzielbare Probenrate klein und die benötigte Reagenzmenge relativ groß ist. Beides steht dem Trend in der Analytik nach hohen Probenraten und minimalen Proben- und

Reagensmengen entgegen.

Andere Analysenprinzipien verzichten auf die Luftsegmentierung und vermeiden die Nachteile des kompressiblen Analysenstroms. Sie sind dafür in der Länge der Analysenstrecke und damit in den Inkubationszeiten beschränkt. Sie umgehen dabei auch die Verschleppungsproblematik in der Ansaugleitung, indem die Proben einzeln über die Ansaugleitung, die ausreichend gespült wird, in ein definiertes Reservoirvolumen überführt und von dort in den Analysenstrom injiziert werden. Dieses Prinzip wird im allgemeinen als Flow-Injection-Prinzip (FIA) bezeichnet. Bekannt sind verschiedene Ausführungen dieses Prinzips. Ein gemeinsames Merkmal aller Ausführungen ist das Vorhandensein eines kontinuierlich fließenden Trägerstroms im Analysenleitungssystem. Bei einer Ausführung wird ein über die Ansaugleitung mit Probe gefüllter Leitungsabschnitt anstelle eines entsprechenden Leitungsabschnitts in das vom chemisch neutralen Trägerstrom durchflossenen Analysenleitungssystem eingefügt. Die zur chemischen Detektionsreaktion benötigten Reagenzien werden entweder nach der Probeninjektion in den Trägerstrom über Leitungsmündungen zugeführt oder analog der Probeninjektion zur Probe synchron in zusätzliche parallele, neutrale Trägerströme injiziert (Mischzonentechnik), die dann mit dem das Probenvolumen führenden Trägerstrom über Leitungseinmündungen vereinigt werden.

Die beiden Analysenprinzipien Flow-stream und FIA werden mit unterschiedlichen prinzipiell eigenen geräte-technischen Mitteln realisiert. Die verschiedenen bekannten Analysatoren sind jeweils auf ein Prinzip festgelegt. Die Flow-stream-Analysatoren enthalten eine mehrkanalige kontinuierlich fördernde Pumpe zur Aufnahme der Proben, Reagenzien und der zur Segmentierung benutzten Luft sowie zum Transport des Analysenstroms durch das Analysenleitungssystem der Probenbehandlungs- und -reaktionsstation und der Meßstation. Die FIA-Analysatoren besitzen mindestens zwei voneinander unabhängig arbeitende Pumpen, wovon mindestens eine diskontinuierlich arbeiten muß, sowie eine oder mehrere Vorrichtungen zur Injektion.

Viele Anwender stehen vor der Notwendigkeit, Analysen nach beiden Verfahren durchführen zu müssen. Hierfür benötigen sie zwei relativ teure Analysensysteme, weshalb ein echtes Bedürfnis nach einem modifizierten Fließautomaten besteht, mit dem sich beide Analysenprinzipien realisieren lassen.

Die Erfindung hat das Ziel, eine wahlweise Durchführung verschiedener Fließanalyse-Verfahren, insbesondere von Flow-stream- und Flow-injection-Analysen, mit einer Gerätetechnik zu ermöglichen und bezüglich Flow-stream-Analysen die Probenrate zu erhöhen und den Reagensbedarf zu senken.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu entwickeln, die wahlweise Probenströme für Flow-stream- oder Flow-injection-Analysen erzeugen, die ein und demselben Analysator zugeführt werden und bei Flow-stream-Analysen eine hohe Probenrate und einen geringen Reagensbedarf aufweisen.

Zur Lösung dieser Aufgabe ist erfindungsgemäß vorgesehen:

Aus einem aus Probe, Luft und Spülflüssigkeit bestehenden Probenstrom werden definierte Abschnitte der Proben herausgelöst. Mit diesen wird durch Auffüllen der entstandenen Zwischenräume mit anderen Flüssigkeitsabschnitten und im Falle der Flow-stream-Analyse

zusätzlich mit Luft ein neuer Probenstrom gebildet. Die eingefügten Flüssigkeitsabschnitte sind im Falle der Flow-stream-Analyse Spülflüssigkeitsabschnitte und definierte Abschnitte der Proben eines zweiten, aus Probe, Luft und Spülflüssigkeit bestehenden Probenstroms und im Falle der übrigen kontinuierlichen Analysen Reagensabschnitte und/oder Träger- oder Spülflüssigkeitsabschnitte.

Zwischen der Mehrkanalpumpe und der Analysenleitung der Probenbehandlungs- bzw. -reaktionsstation ist ein Mehrfach-Umschaltventil mit fünf Schaltstellungen eingefügt. Dieses besteht aus zwei gegeneinander beweglichen Teilen — einem Eingangsteil mit acht Bohrungen, von denen zwei in eine Nut münden, und einem Ausgangsteil mit zwölf Bohrungen — und weist folgende an die Bohrungen angeschlossene Leitungen auf:

- eine 1. Zuleitung mit Luftblasendetektor für den aus Probe, Luft und Spülflüssigkeit bestehenden Probenstrom;
- eine 2. Zuleitung entweder für einen zweiten gleichartigen Probenstrom oder wahlweise für eine Spülflüssigkeit, eine Trägerflüssigkeit oder ein Reagens;
- eine sich in drei Zweigleitungen teilende und mit einem Druckübertrager versehene 3. Zuleitung entweder für eine Spülflüssigkeit, eine Trägerflüssigkeit oder ein Reagens;
- drei an den Druckübertrager angeschlossene, eingangsseitige Druckleitungen;
- die Analysenleitung als 1. Ableitung für den neu gebildeten Probenstrom, die in den beiden äußeren Schaltstellungen mit der 1. Zuleitung, in der mittleren Schaltstellung mit einer Zweigleitung und in den beiden übrigen Schaltstellungen mit je einer eingangsseitigen Druckleitung verbunden ist;
- eine 2. Ableitung mit Luftblasendetektor, die in vier Schaltstellungen mit der 1. Zuleitung in Verbindung steht;
- eine 3. Ableitung, die in vier Schaltstellungen mit der 2. Zuleitung verbunden ist;
- eine 4. Ableitung, die in einer äußeren Schaltstellung mit einer Zweigleitung verbunden ist;
- eine 5. Ableitung, die in der anderen äußeren Schaltstellung mit derselben Zweigleitung in Verbindung steht;
- drei parallel geschaltete, entweder mit der Atmosphäre oder wahlweise mit einem Behälter für eine Spülflüssigkeit, eine Trägerflüssigkeit oder ein Reagens verbundene Leitungen, die in den beiden äußeren und in der mittleren Schaltstellung an eine eingangsseitige Druckleitung angeschlossen sind;
- vier ausgangsseitige Druckleitungen, die parallel an einen auf der 1. Ableitung angeordneten Druckübertrager angeschlossen sind und nacheinander zwischen den fünf Schaltstellungen mit einer Zweigleitung verbunden sind.

In der Zeichnung zeigt

Fig. 1 das Fließschema eines Flow-stream-Analysenautomaten,

Fig. 2 die perspektivische Ansicht des Eingangsteils des Mehrfach-Umschaltventils,

Fig. 3 die perspektivische Ansicht des Ausgangsteils des Mehrfach-Umschaltventils,

Fig. 4 eine Draufsicht des Eingangsteils ohne Leitungen (schematisch),

Fig. 5 eine Draufsicht des Ausgangsteils ohne Leitungen

gen (schematisch),

Fig. 6 eine Schnittdarstellung des Mehrfach-Umschaltventils mit Leitungsstutzen in der Schaltstellung III,

Fig. 7 Strukturschema (a) des Probenstroms im Leitungssystem eines Flow-stream-Analysators ohne Mehrfach-Umschaltventil und die Verteilung (b) der Probenkonzentration am Eingang (b 1) und am Ausgang (b 2) der Ansaugleitung,

Fig. 8 Strukturschema (a) des Probenstroms vor dem Mehrfach-Umschaltventil, die zugehörige Verteilung (b) der Probenkonzentration, das Strukturschema (c) des Probenstroms hinter dem Mehrfach-Umschaltventil (Flow-stream-Analyse) und die zugehörige Verteilung (d) der Probenkonzentration,

Fig. 9 Strukturschemas der Probenströme für verschiedene Flow-injections-Analysen hinter dem Mehrfach-Umschaltventil,

a) einfache bzw. normale FIA,

b) reagensextensive FIA,

c) reagensarme FIA.

Zum besseren Verständnis der Erfindung wird zunächst auf Grundsätzliches von Fließanalysen an Hand des Fließschemas eines Flow-stream-Analysators (Fig. 1) eingegangen:

Die für die Analyse erforderlichen Operationen finden in kontinuierlich fließenden Flüssigkeitsströmen statt. Die Ströme fließen durch verschiedene Baugruppen, die während des Flusses die Funktionen entsprechend den durchzuführenden Operationen ausüben. Zu den Baugruppen der Probennahme gehören: ein Probenspeicher 1 mit den in einem Probenteller angeordneten Probengefäßen und eine in der Regel mit diesem vereinigte Probenentnahmeeinrichtung 2, z. B. eine automatische Pipette. Die aus einem Probengefäß entnommene Probe wird durch die Dosierpumpe 3 dosiert, d. h. von der Probe wird ein vorbestimmtes Volumen mit einer bestimmten Geschwindigkeit durch die Ansaugleitung 4 und die angeschlossene Analysenleitung 5 transportiert. Die Dosierpumpe 3 hat dabei noch weitere Funktionen, wie Verdünnung der Probe, Zuführung von Spülmittel und Luft zur Segmentierung und Dosierung des Reagens. In der Regel ist sie eine Mehrkanal-Schlauchpumpe. Die sich ihr anschließende Probenaufbereitung umfaßt je nach Verfahren: einen Dialysator 6, eine Mischwendel 7, einen Thermostat 8 und ein Reaktionsteil 9. Die dem Reaktionsteil 9 folgende Meßeinheit 10 enthält je nach Verfahren eine optische oder elektrochemische Durchflußmeßzelle, Meßwertschaltungen und Anzeigergeräte.

Erfindungsgemäß ist hinter der Dosierpumpe 3, einer Mehrkanal-Schlauchpumpe, ein Mehrfach-Umschaltventil 11 in die Analysenleitung 5 eingefügt. Es besteht aus zwei gegeneinander zwischen fünf Schaltstellungen I, II, III, IV, V verdrehbaren Scheiben — einem Eingangsteil 12 und einem Ausgangsteil 13, die mit Bohrungen und Stutzen zum Anschluß von Leitungen versehen sind (Fig. 6).

An den Eingangsteil 12 führen folgende Zuleitungen (Fig. 2):

- eine 1. Zuleitung 14 mit Luftblasendetektor 34 für einen Probenstrom  $S_1$ ;
- eine 2. Zuleitung 15 entweder für einen zweiten Probenstrom  $S_2$  oder wahlweise für eine Spülflüssigkeit, eine Trägerflüssigkeit oder ein Reagens;
- eine 3. Zuleitung 16, die mit einem Druckübertrager 36 versehen ist und sich in drei Zweigleitungen

gen 17; 18; 19 aufteilt. Sie führt entweder eine Spülflüssigkeit, eine Trägerflüssigkeit oder ein Reagens; — drei an den Druckübertrager 36 angeschlossene, eingangsseitige Druckleitungen 20; 21; 22.

Das Ausgangsteil 13 weist folgende Ableitungen auf (Fig. 3):

- die Analysenleitung 5 als 1. Ableitung für den neu gebildeten Probenstrom;
- eine 2. Ableitung 23 mit Luftblasendetektor 35 für die Reste des Probenstroms  $S_1$ ;
- eine 3. Ableitung 24 für die Reste des Flüssigkeitsstroms  $S_2$ ;
- eine 4. Ableitung 25 und eine 5. Ableitung 26 für Flüssigkeitsreste aus der 3. Zuleitung 16;
- drei parallel geschaltete, entweder mit der Atmosphäre oder wahlweise mit einem Behälter für eine Spülflüssigkeit, eine Trägerflüssigkeit oder ein Reagens verbundene Leitungen 27; 28; 29;
- vier ausgangsseitige Druckleitungen 30; 31; 32; 33, die parallel an einen auf der 1. Ableitung 5 angeordneten Druckübertrager 37 angeschlossen sind.

Im Falle der Flow-stream-Analyse sind auch auf der 2. Zuleitung 15 ein Luftblasendetektor 38 und der 3. Ableitung 24 ein Luftblasendetektor 39 angeordnet. Die 2. und 3. Ableitung 23; 24 sind zu einer Ableitung 40 vereinigt, die 4. und 5. Ableitung 25; 26 zu einer Ableitung 41. Die Leitungen 27; 28; 29 bilden eine Sammelleitung 42, die ausgangsseitigen Druckleitungen 30; 31; 32; 33 eine Gesamtdruckleitung 43. Die Sammelleitung 42 taucht bei Flow-injection-Analysen in einen Behälter ein. Der Druckübertrager 36 besteht im einfachsten Falle aus einem druckdichten Behälter, der durch eine elastische Membran in zwei druckdichten Kammern unterteilt ist. Die Steuerkammer steht mit der 3. Zuleitung 16 in Verbindung. Sie steht damit unter dem hydrodynamischen Druck in dieser Leitung. Die Arbeitskammer ist über die eingangsseitigen Druckleitungen 20; 21; 22 an das Eingangsteil 12 angeschlossen.

Der Druckübertrager 37 ist im einfachsten Falle ein dünner, elastischer Schlauch, der druckdicht von einem Mantel umgeben ist, so daß zwischen Schlauchoberfläche und Mantel eine druckdichte Kammer entsteht. Durch den Schlauch fließt der neu segmentierte Probenstrom, während die druckdichte Kammer über die Gesamtdruckleitung 43 mit dem Ausgangsteil 13 verbunden ist.

Die Bohrungen sind in bestimmter Weise im Eingangsteil 12 und im Ausgangsteil 13 angeordnet, wie in den Fig. 4 und 5 dargestellt. Zum besseren Verständnis sind sie mit denselben Bezugszeichen wie die zugehörigen Leitungen belegt. Die Bohrungen beider Teile 12; 13 liegen auf einem Innenkreis 45 und einem Außenkreis 46, symmetrisch zu einer die mittlere Schaltstellung III definierten Linie 47. Den fünf Schaltstellungen I ... V entsprechend sind sie in einem Winkelraster mit dem Schaltschrittwinkel  $\alpha$  angeordnet. Die Bohrungen 17; 18 liegen auf dem Innenkreis 45 und auf der Linie 47. Auf derselben Linie, aber auf dem Außenkreis 46 befinden sich die Bohrungen 19; 20. Die Bohrungen 21; 22 sind auf dem Innenkreis 45 je um einen Schaltschrittwinkel  $\alpha$  zur Linie 47 versetzt angeordnet. Die zu den Bohrungen 14; 15 gehörenden Nuten sind als Bögen des Innenkreises 45 ausgeführt, beginnen mit dem Schrittinkel  $2\alpha$  und enden mit dem Schrittinkel  $5\alpha$ .

Die Bohrungen 5 und 28 sind auf der Linie 47 ange-

bracht, die Bohrung 5 auf dem Innenkreis 45 und die Bohrung 28 auf dem Außenkreis 46. Die Bohrungen 27; 29 sind je um einen Schrittwinkel  $2\alpha$  zur Linie 47 versetzt auf dem Außenkreis 46 angeordnet; gleichfalls die Bohrungen 25; 26 auf der gegenüberliegenden Hälfte des Ausgangsteils 13. Die Bohrungen 24; 23 befinden sich auf dem Innenkreis 45, jeweils um den Schrittwinkel  $4\alpha$  von der Linie 47 entfernt. Die Bohrungen 30; 31; 32; 33 liegen auf dem Innenkreis 45 der anderen Hälfte, untereinander um einen Schrittwinkel  $\alpha$  versetzt, zur Linie 47 aber um einen halben und einen anderthalben Schrittwinkel.

Das Eingangsteil 12 setzt sich aus einer die Stutzen 14; 15; 17; 18; 19; 20; 21; 22 aufweisenden, schalenförmigen Fassung 48 und einer in sie eingefassten Dichtscheibe 49 zusammen. Das Ausgangsteil 13 besteht aus einer mit den Stutzen 5; 23; 24; 25; 26; 27; 28; 29; 30; 31; 32; 33 versehenen, schalenförmigen Fassung 50, einer in sie eingelegten Zwischenscheibe 51 und einer in sie eingefassten Dichtscheibe 52. Durch die Fassung 50 und die Dichtscheibe 52 ist eine Welle eines Schrittantriebs 54 geführt und verdrehsicher mit der Fassung 48 verbunden. Die Fassung 50 ist auf einer Montageplatte 55 befestigt. Als Materialien sind für die Dichtscheibe 49 PTFE und für die Dichtscheibe 52 Piacryl gewählt (Fig. 6).

Die Wirkungsweise der beschriebenen Vorrichtung und damit indirekt das mit ihr realisierbare Verfahren sollen in Verbindung mit den Schaltstellungen des Mehrfach-Umschaltventils 11 für eine Flow-stream-Analyse (Fig. 7 und 8) und für eine Flow-injection-Analyse (Fig. 9) erläutert werden.

Die Luftblasendetektoren 34; 35; 38; 39 sind an die Steuereinheit des Analysenautomaten angeschlossen, die u. a. die Probenentnahmeeinrichtung 2 und den Schrittantrieb 54 des Mehrfach-Umschaltventils 11 steuert.

In den fünf Schaltstellungen ist die 1. Ableitung bzw. Analysenleitung 5 entweder mit der 1. Zuleitung 14 (Schaltstellung I), mit der Arbeitskammer des Druckübertragers 36 über Druckleitung 21 (Schaltstellung II), mit der Zweigleitung 18 und damit mit der 3. Zuleitung 16 (Schaltstellung III), wieder mit dem Druckübertrager 36 (Schaltstellung IV) oder mit der 2. Zuleitung 15 (Schaltstellung V) verbunden. In den Umschaltphasen sorgt der Druckübertrager 37 für die Aufrechterhaltung der Strömung in der Analysenleitung 5. Der Detektor 35 löst die Umschaltung von der Schaltstellung III in die Schaltstellung I aus. Der Detektor 34 veranlaßt die Rückschaltung I—III. Der Detektor 39 bewirkt die Umschaltung von der Schaltstellung III in die Schaltstellung V, während der Detektor 38 die Rückschaltung V—III auslöst. Das Eingangsteil 12 bewegt sich also zwischen den beiden Schaltstellungen I bis V hin und her. Im einzelnen spielen sich hierbei folgende Vorgänge ab:

Die Schaltstellung III ist dadurch gekennzeichnet, daß in die Analysenleitung 5 eine Spülflüssigkeit gefördert wird und die Probenströme  $S_1$ ;  $S_2$  über die 2. und 3. Ableitung bzw. die Ableitung 40 in den Abfall gelangen. Erreicht dabei die einer Probe des Probenstromes  $S_1$  (Fig. 8) direkt vorgelagerte Luftblase den Detektor 35, so löst die Luftblase ein Signal aus, welches einen Schaltschritt auslöst. Durch die Unterbrechung der Verbindung zwischen der Druckleitung 20 und der Leitung 28 wird die Arbeitskammer des Druckübertragers 36 von der Sammelleitung 42 abgetrennt. Die Unterbrechung der Kopplung der Analysenleitung 5 mit der Zweigleitung 18 führt zu einem Stau des Flüssigkeits-

stromes  $S_3$  und somit zu einem Druckanstieg in der Steuerkammer des Druckübertragers 36. Dieser Druckanstieg teilt sich über die Zweigleitung 17, die ausgangseitige Druckleitung 31 und die Gesamtdruckleitung 43 dem Druckübertrager 37 mit, der den Schlauch der Analysenleitung 5 zusammendrückt, wodurch Flüssigkeit in sie nachgefordert wird. Die Strömung in der Analysenleitung 5 wird so zwischen den Schaltstellungen, in der Umschaltzeit, aufrechterhalten. Der Fluß des Stromes  $S_1$  durch die zweite Ableitung 23 bleibt infolge der Nut 14 bestehen; ebenso der Fluß des Stromes  $S_2$  durch die 3. Ableitung 24 infolge der Nut 15. Ist die Schaltstellung II erreicht, ist die Analysenleitung 5 mit der Druckleitung 21 verbunden. Der weiterhin zunehmende Druckanstieg in der Steuerkammer des Druckübertragers 36 drückt Luft aus der Druckleitung 21 in die Analysenleitung 5. Dabei wird der Druck in der druckdichten Kammer des Druckübertragers 37 kompensiert, wodurch die Flüssigkeitsleitung in ihm ihre ursprüngliche Form annimmt. Durch ein Zeitprogramm in der Steuereinheit wird der nächste Schaltschritt II—I ausgelöst. Während der Umschaltung sorgen, wie oben beschrieben, die Druckübertrager 36; 37 für die Aufrechterhaltung des Flusses in der Analysenleitung 5. Der Strom  $S_1$  wird kurzzeitig unterbrochen, wenn die Nut 14 nicht mehr mit der Bohrung 23 verbunden ist. Mit Erreichen der Schaltstellung I wird der Strom  $S_1$  aus der 1. Zuleitung 14 in die Analysenleitung 5 geleitet. Die kurze Unterbrechung von  $S_1$  kann durch die konstruktive Ausbildung des Ventils 11 vernachlässigbar klein gehalten werden. Die 3. Zuleitung 16 ist über ihre Zweigleitung 19 mit der 4. Ableitung 25 gekoppelt, so daß sich der Strom  $S_3$  durch die Ableitung 41 wieder ausbilden kann. Die aus der Ableitung 41 abfließende Flüssigkeit (Spülflüssigkeit im Fall der Flow-stream-Analyse) kann dem Reservoir, aus welchem die Dosierpumpe 3 sie fördert, zurückgeführt werden. Die erneute Ausbildung des Stromes  $S_3$  führt zum Druckabfall in der Steuerkammer des Druckübertragers 36. Dieser bewirkt über die Druckleitung 20 und die Leitung 29 ein Ansaugen der Luft. In der Umschaltzeit von III auf I ist durch die 2. Ableitung 23 das Volumen  $v \cdot t_u$  abgeflossen, wobei  $v$  die Strömungsgeschwindigkeit und  $t_u$  die Umschaltzeit bedeuten. Der Abschnitt der 2. Ableitung 23 bis zum Luftblasendetektor 35 enthält ein Volumen  $F \cdot L_D$ , wo  $F$  die Querschnittsfläche der 2. Ableitung 23 und  $L_D$  die Länge des genannten Abschnitts ist. Bis zur Verbindung der 1. Zuleitung 14 mit der Analysenleitung 5 ist das Teilvolumen  $v \cdot t_u + F \cdot L_D$  der Probe über die 2. Ableitung 23 abgeführt. Wird der auf diese Weise von der Probe abgetrennte Vorderteil zu groß, weil die Umschaltzeit zu groß ist, muß der Luftblasendetektor 35 auf der 1. Zuleitung 14 vor dem Eingangsteil 12 angeordnet werden. Der Mittelteil der Probe wird in der Schaltstellung I in die Analysenleitung 5 gefördert. Ist die der Probe folgende Luftblase im Strom  $S_1$  am Luftblasendetektor 34 angekommen, befindet sich nur noch der auszubildende Hinterteil der Probe in der 1. Zuleitung 14 zwischen dem Detektor 34 und der Bohrung 14. Die Luftblase löst im Detektor 34 ein Signal aus, das einen Schaltschritt von Schaltstellung I zu Schaltstellung II veranlaßt. In dieser Schaltstellung wird durch die Leitung 21 Luft in die Analysenleitung 5 gedrückt, dem herausgeschnittenen Mittelteil der Probe folgend. Der abgeschnittene Hinterteil der Probe, die folgende Luftblase und der folgende Spülflüssigkeitsabschnitt fließen über die 2. Ableitung 23 und die Ableitung 40 ab. Die Steuereinheit organisiert nur bei jedem ungeradzahli-

gen Signal vom Detektor 35, d. h., nur bei einem durch eine der Probe vorgelagerte Luftblase bewirkten Signal, einen Schaltschritt, während nur jedes geradzahlige Signal des Detektors 34 einen Schaltschritt auslöst. In den Umschaltphasen sorgen, wie oben beschrieben, die Druckübertrager 36; 37 für die Aufrechterhaltung des Stromes in der Analysenleitung 5. Beim Weiterschalten des Ventils 11 in der Folge der Schaltstellungen III—IV—V—IV—III laufen die gleichen Vorgänge ab wie für die Folge III—II—I—II—III.

Der Probenaufnahmezyklus für den Probenstrom  $S_2$  in der 2. Zuleitung 15 ist um einen halben Zyklus gegenüber dem Probenstrom  $S_1$  in der 1. Zuleitung 14 verschoben.

Durch die beschriebene Wirkungsweise werden bei der Flow-stream-Analyse in der Analysenleitung 5 aus den Probenströmen  $S_1$ ;  $S_2$  unter Einfügung von Spülflüssigkeitsabschnitten aus der 3. Zuleitung 16 und von Luft im Wechsel zwei neue Probenströme gebildet (Fig. 8c). Dieser neue Probenstrom weist trotz seiner Zusammensetzung im Mehrfach-Umschaltventil 11 keine Sprünge oder Schwankungen in der Strömungsgeschwindigkeit auf. Fig. 8d veranschaulicht die Wirkung der Probenstrombildung auf die Verteilung der Probenkonzentration im Probenstrom. Zum Vergleich hierzu sind die Verhältnisse der Probenströme  $S_1$  oder  $S_2$  vor dem Mehrfach-Umschaltventil 11 in den Fig. 8a und b und eines Probenstroms in einem Flow-stream-Analysator ohne Ventil 11 in Fig. 7 dargestellt.

Die Wirkungsweise des Mehrfach-Umschaltventils 11 beim Einsatz für Flow-injection-Analysen gleich der für die Flow-stream-Analyse beschriebenen. Unterschiede bestehen lediglich durch notwendige Änderungen hinsichtlich der Eingangsmedien. Da Flow-injection-Analysen ohne Luftsegmentierung arbeiten, sind die 2. Zuleitung 15, die 3. Zuleitung 16 und die Sammelleitung 42 in Behälter mit den entsprechenden flüssigen Medien eingeführt. Durch die Wahl der Medien lassen sich die verschiedensten Flow-injection-Analysen realisieren. Fig. 9 zeigt die Strukturschemas der neu formierten Probenströme für drei Flow-injection-Analysen. Den einzelnen Abschnitten sind die Schaltstellungen I ... V des Mehrfach-Umschaltventils 11 zugeordnet.

Bei der normalen FIA (Fig. 9a) führen die 2. Zuleitung 15, die 3. Zuleitung 16 und die Sammelleitung 42 entweder eine Träger- oder eine Spülflüssigkeit. Bei der reagentextensiven FIA (Fig. 9b) führt die 2. Zuleitung 15 eine Träger- oder Spülflüssigkeit, die 3. Zuleitung 16 ein Reagens 1 und die Sammelleitung 42 ein Reagens 2. Bei der reagentarmen FIA sind die Verhältnisse vertauscht: Die 3. Zuleitung 16 und die Sammelleitung 42 fördern eine Träger- oder Spülflüssigkeit, während die Zuleitung 15 ein Reagens führt. Die Luftblasendetektoren 38; 39 entfallen bei den FIA-Analysen. Die Schrittfolge III—IV—V—IV—III wird durch das interne Zeitprogramm der Steuereinheit bewirkt.

#### Aufstellung der verwendeten Bezugszeichen

1 Probenspeicher	60
2 Probenentnahmeeinrichtung	
3 Dosierpumpe	
4 Ansaugleitung	
5 Analysenleitung/1. Abltg.	
6 Dialysator	65
7 Mischwendel	
8 Thermostat	
9 Reaktionsteil	

10 Meßeinheit
11 Mehrfach-Umschaltventil
12 Eingangsteil von 11
13 Ausgangsteil von 11
14 1. Zuleitung von 12
15 2. Zuleitung von 12
16 3. Zuleitung von 12
17 Zweigleitung von 16
18 Zweigleitung von 16
19 Zweigleitung von 16
20 eingangsseitige Druckleitung
21 eingangsseitige Druckleitung
22 eingangsseitige Druckleitung
23 2. Ableitung von 13
24 3. Ableitung von 13
25 4. Ableitung von 13
26 5. Ableitung von 13
27 Leitung von 13
28 Leitung von 13
29 Leitung von 13
30 ausgangsseitige Druckleitung
31 ausgangsseitige Druckleitung
32 ausgangsseitige Druckleitung
33 ausgangsseitige Druckleitung
34 Luftblasendetektor auf 14
35 Luftblasendetektor auf 23
36 Druckübertrager auf 16
37 Druckübertrager auf 5
38 Luftblasendetektor auf 15
39 Luftblasendetektor auf 24
40 Ableitung (23 + 24)
41 Ableitung (25 + 26)
42 Sammelleitung (27 + 28 + 29)
43 Gesamtdruckleitung (30 + 31 + 32 + 33)
45 Innenkreis
46 Außenkreis
47 Linie
48 Fassung von 12
49 Dichtscheibe von 12
50 Fassung von 13
51 Zwischenscheibe von 13
52 Dichtscheibe von 13
53 Welle von 11
54 Schrittantrieb von 11
55 Montageplatte von 11
$S_1$ Probenstrom in 14
$S_2$ Probenstrom oder Flüssigkeitsstrom in 15
$S_3$ Flüssigkeitsstrom in 16
I ... V Schaltstellungen von 11

- Leerseite -

3732516

Nummer:  
Int. Cl.<sup>4</sup>:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

37 32 516  
G 01 N 35/00  
26. September 1987  
30. Juni 1988

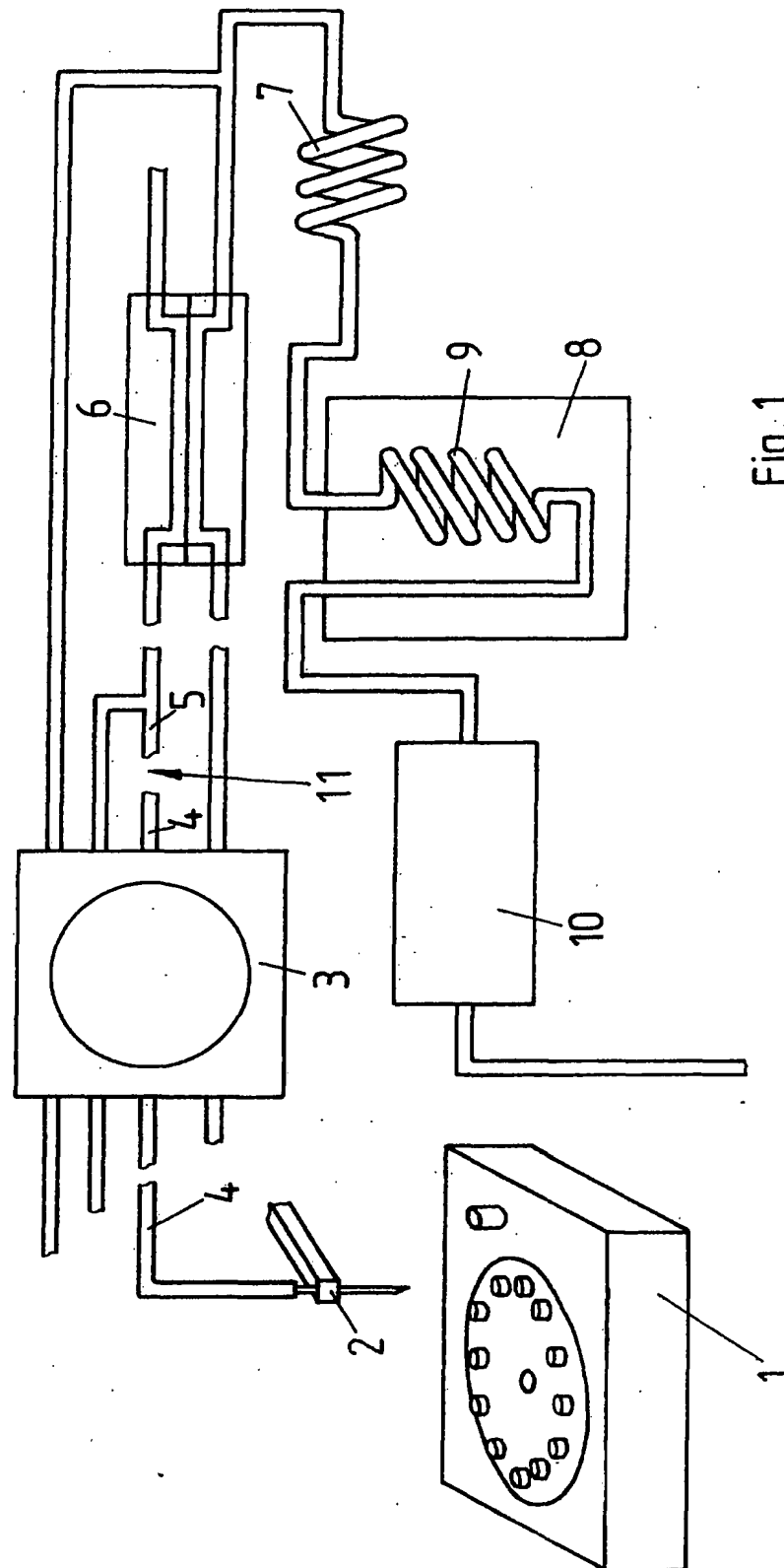


Fig. 1



3732516

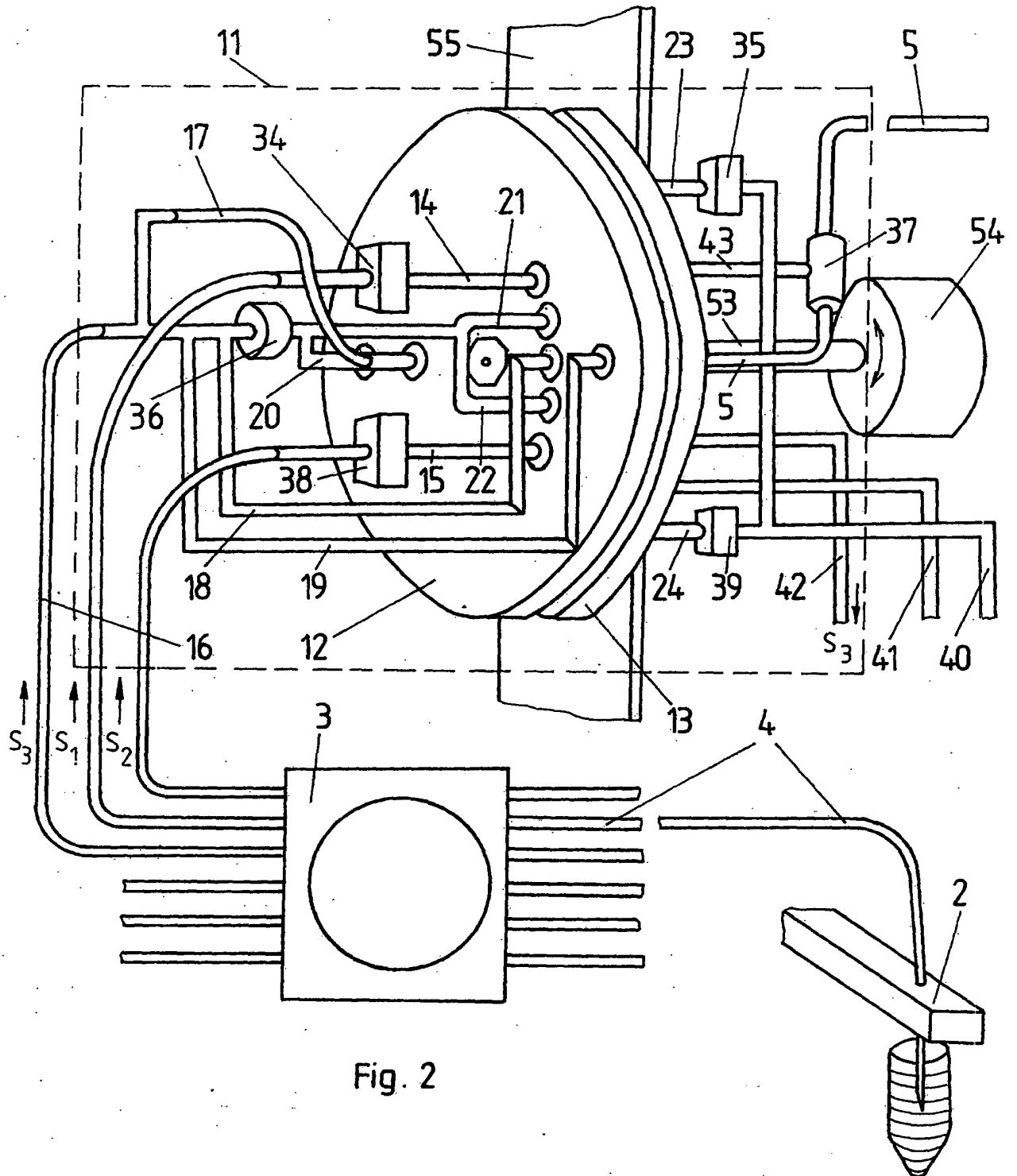


Fig. 2

3732516

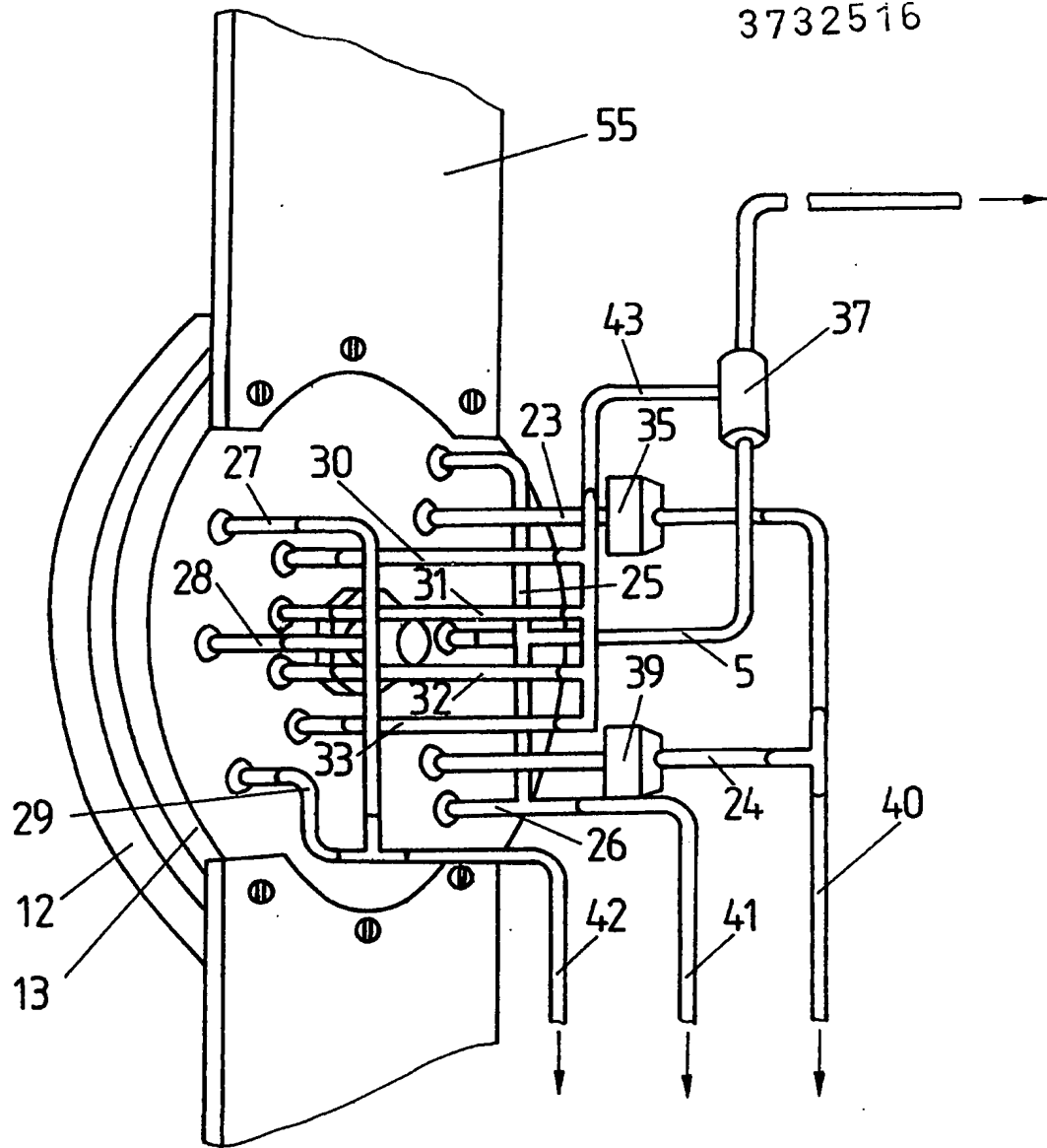


Fig.3

3732516

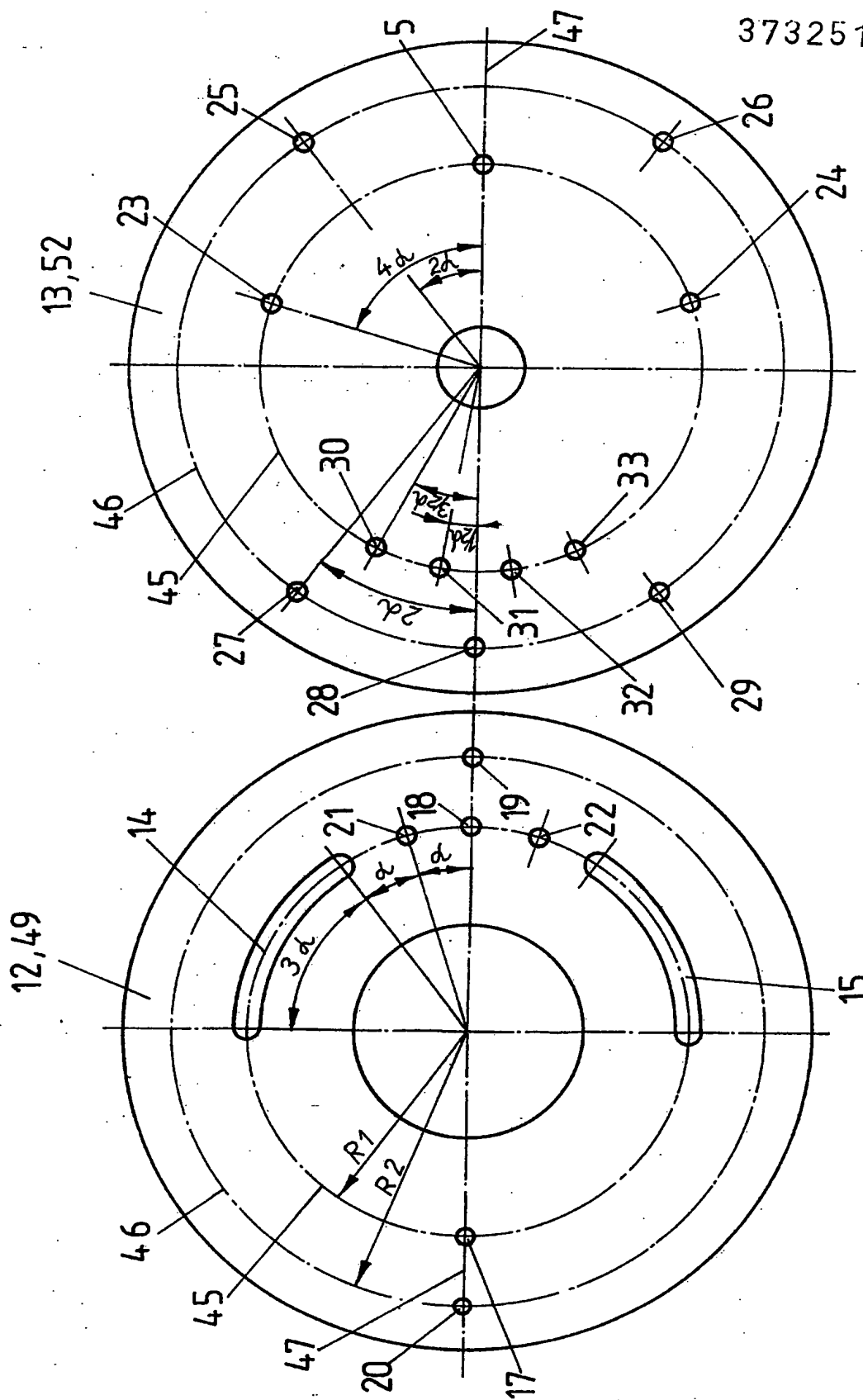


Fig. 4

Fig. 5

22 ~ 22

3732516

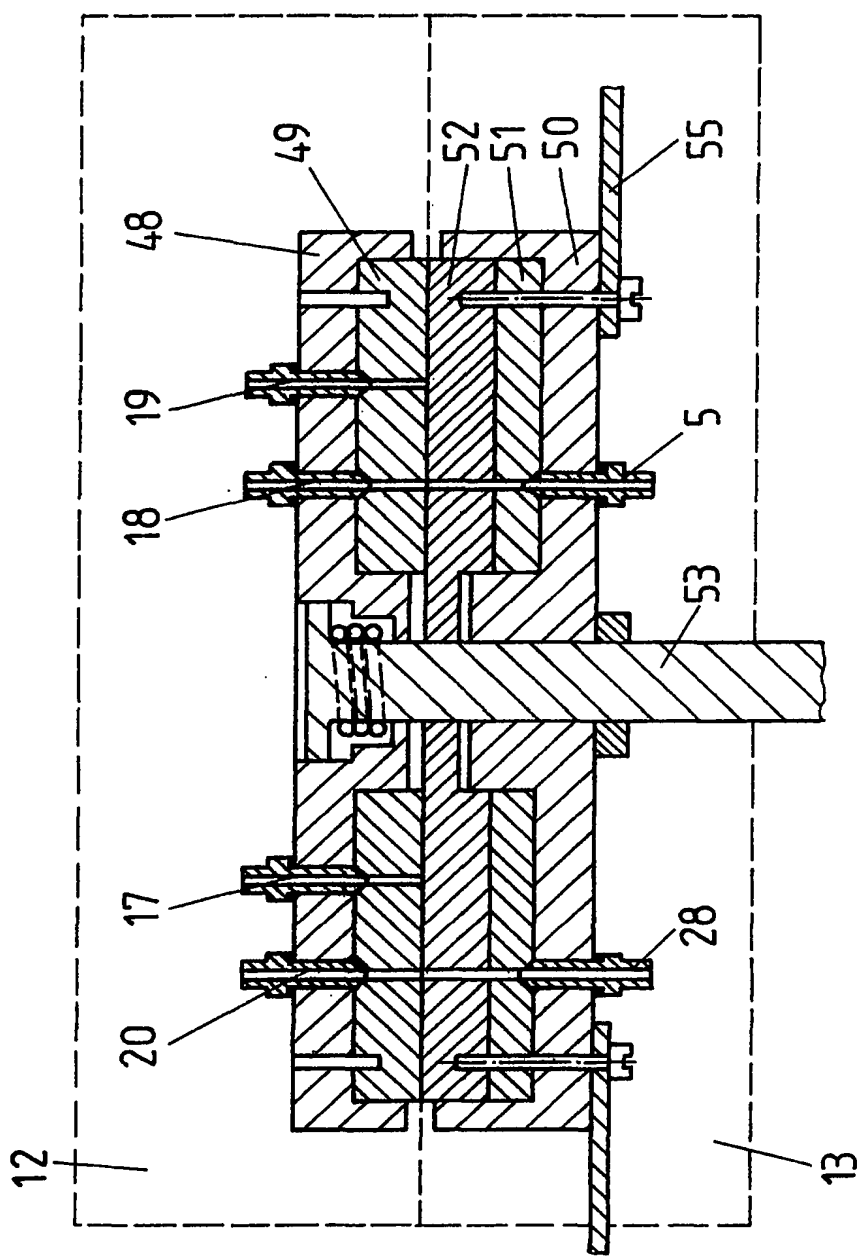


Fig. 6

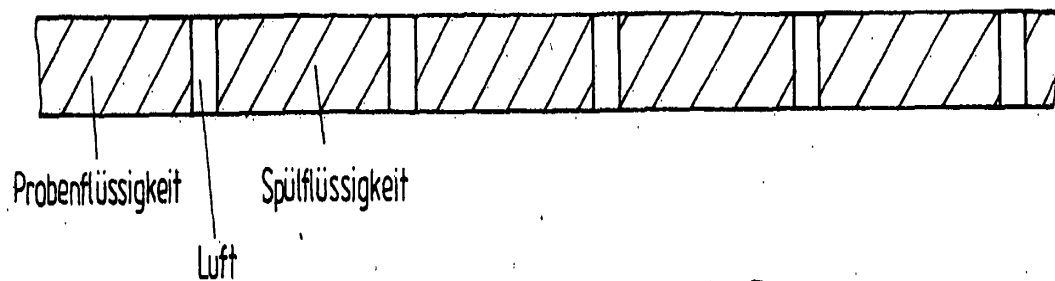


Fig. 7a

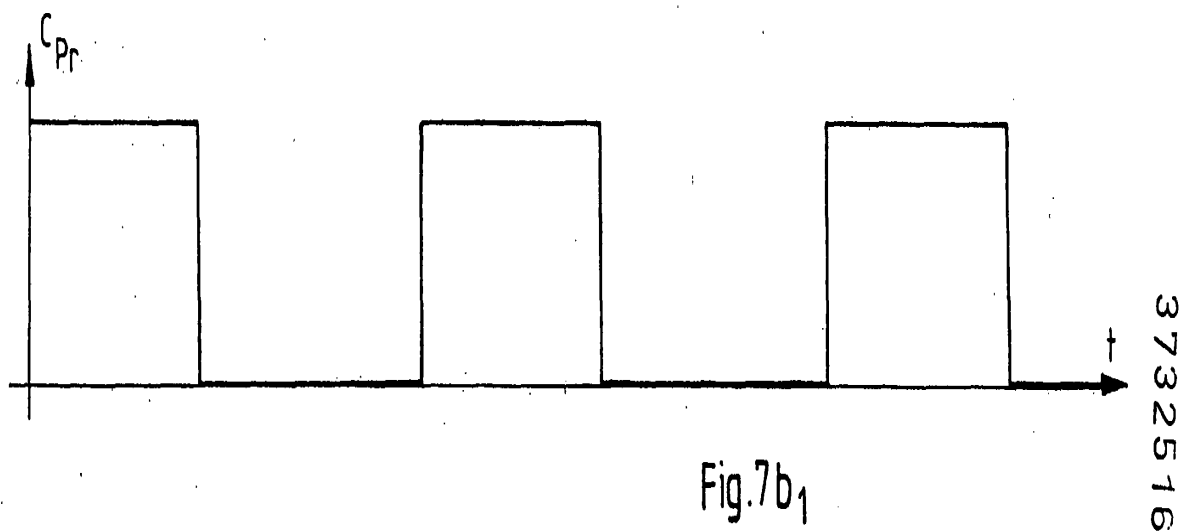


Fig. 7b<sub>1</sub>

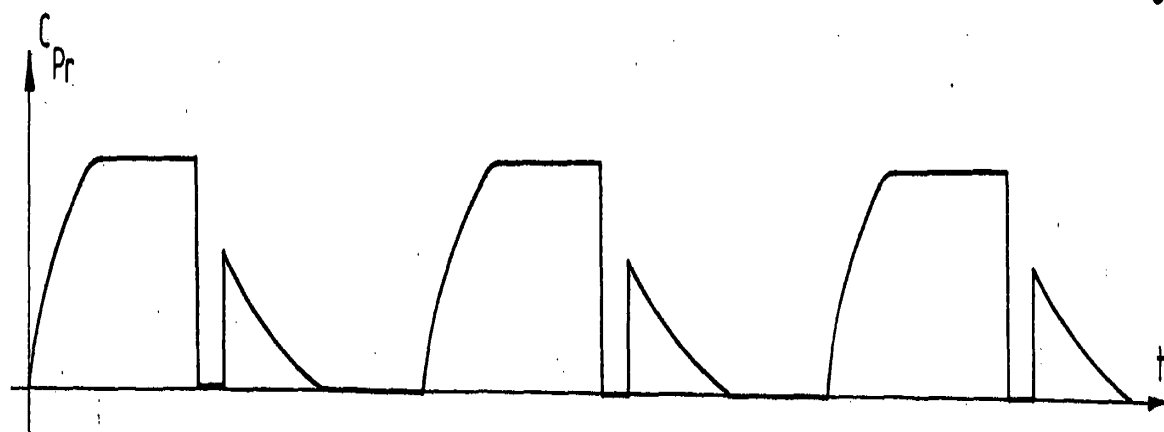


Fig. 7b<sub>2</sub>

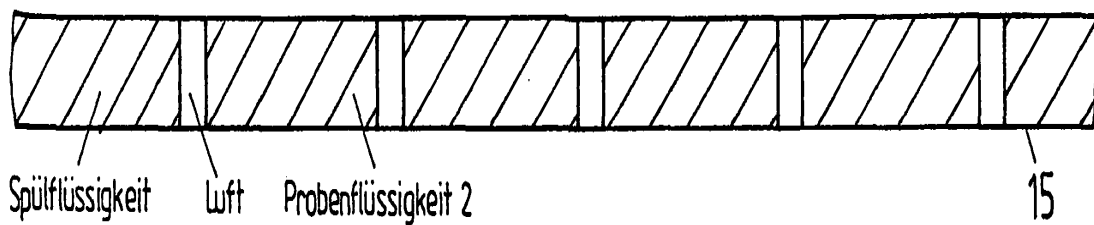
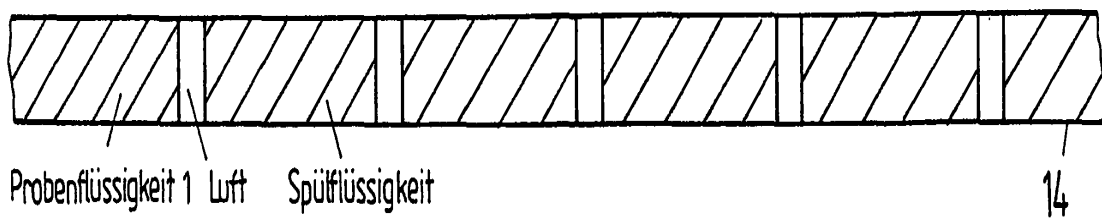
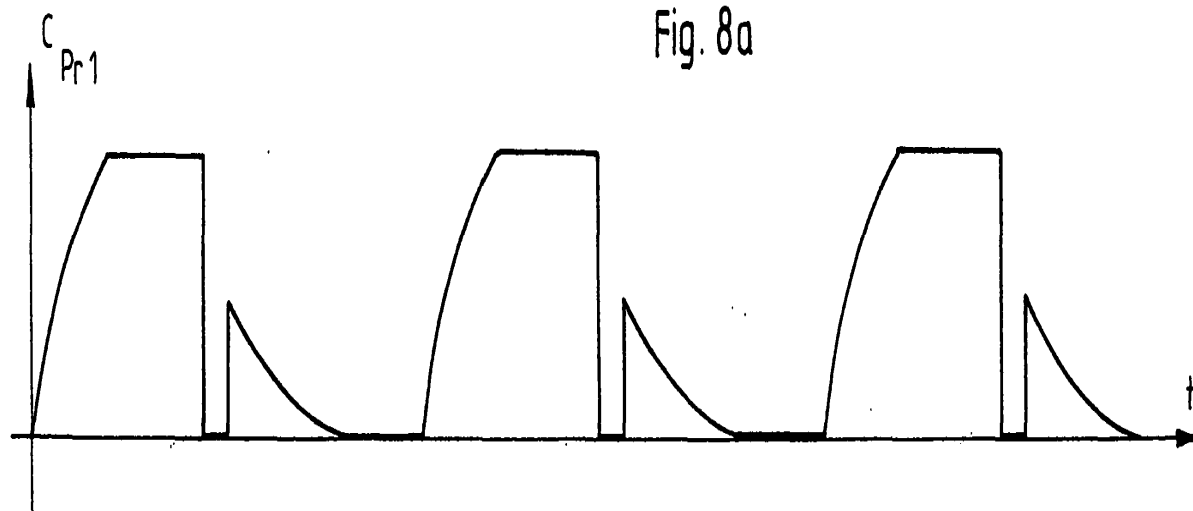


Fig. 8a



3 7 3 2 5 1 6

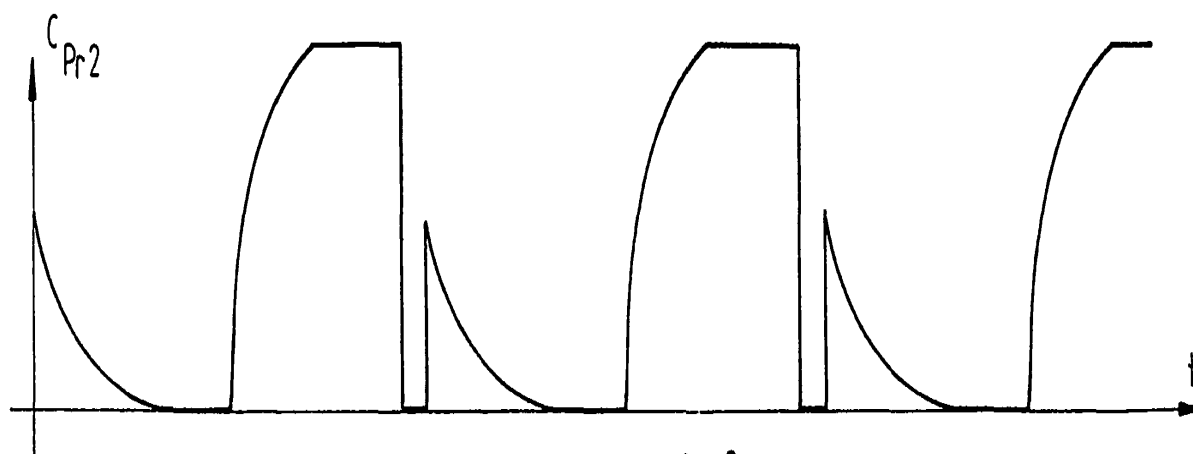


Fig. 8b

24

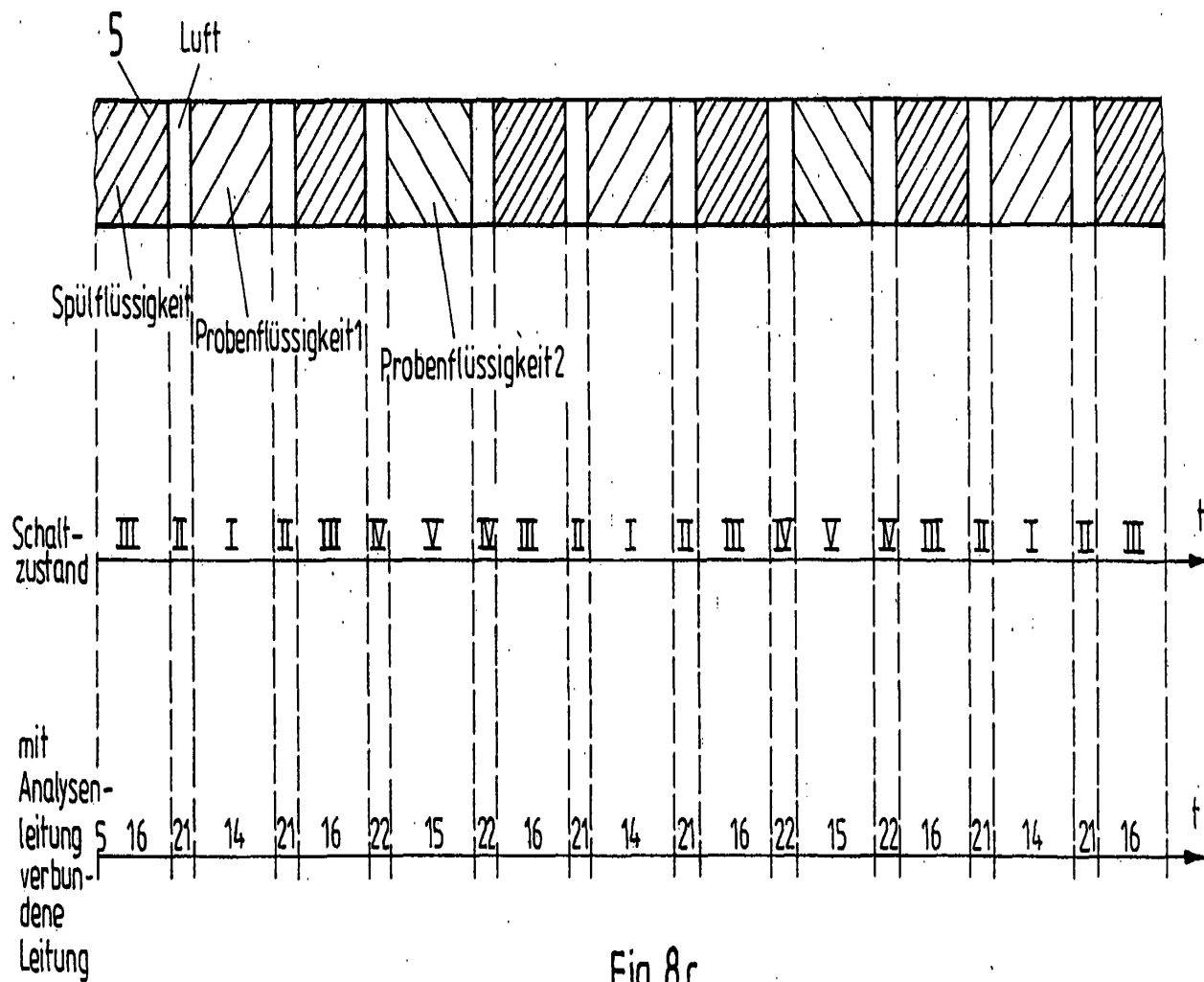


Fig. 8c

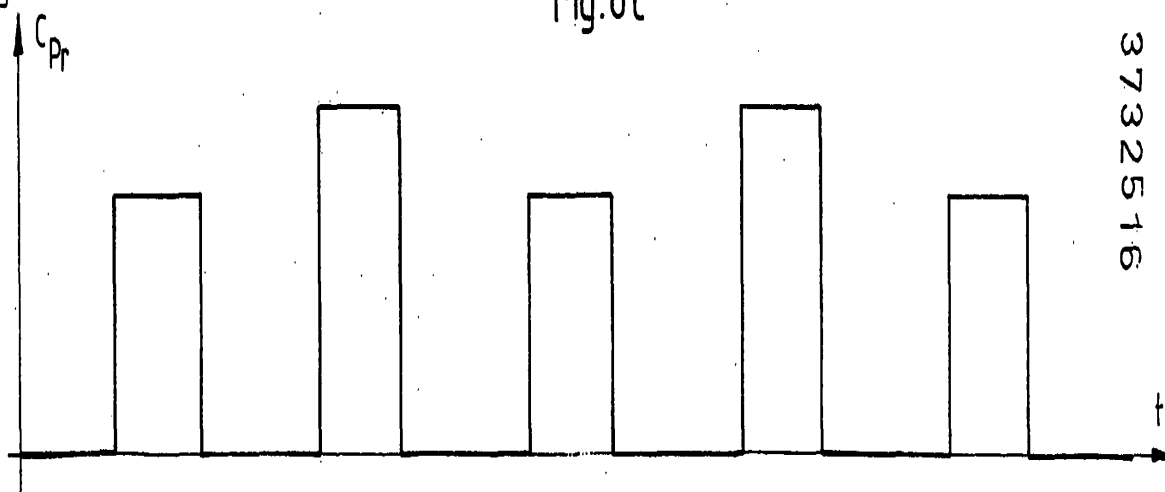


Fig 8d

3732516  
25

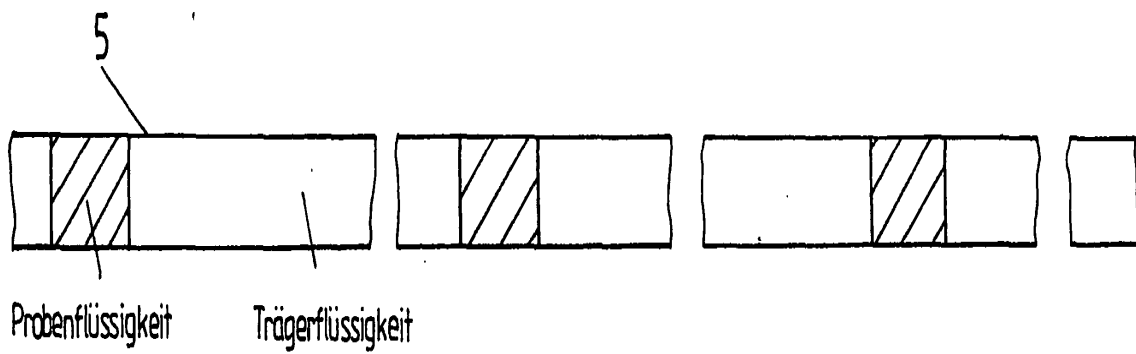


Fig. 9a

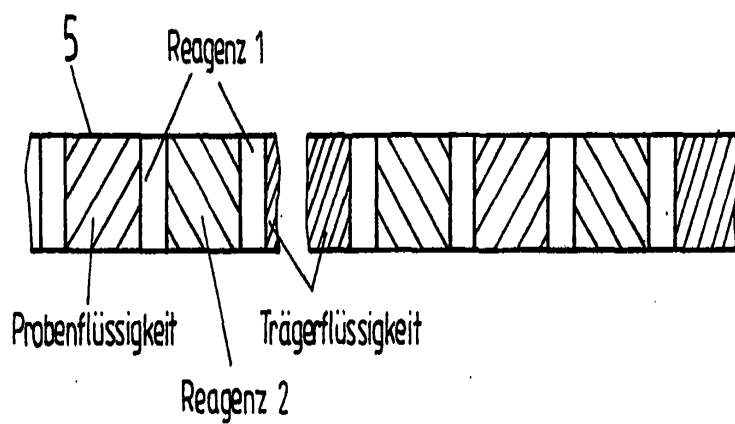


Fig. 9b

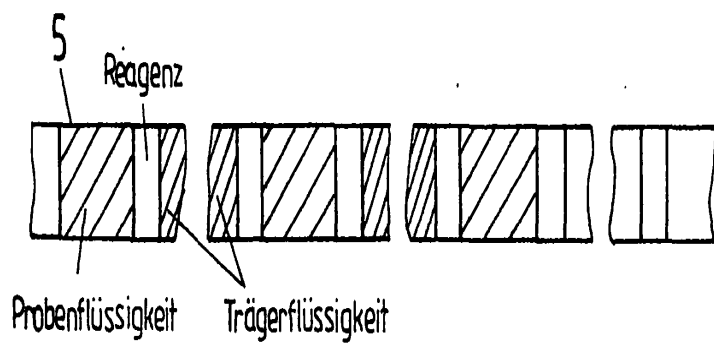


Fig. 9c

3 7 3 2 5 1 6

Fig. 26. 71

26